 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über den Cerit und dessen Aufarbeitung auf Cer, Lanthan und Didymverbindungen.

(Arbeit aus dem Laboratorium der techn. Hochschule in Wien.)

Von Dr. **A. Arche.**

Das von mir in Arbeit genommene Material (Cerit von Tromsdorff bezogen) kam in zwei Partien zu je $1^1/_2$ Kilo in meine Hände und wurde von mir zuerst einer qualitativen und quantitativen Analyse unterworfen. Das Mineral hatte in gepulvertem Zustande eine graubraune Farbe, die Stücke zeigten eine Härte von 5·5 und ein specifisches Gewicht von 4·11—4·19. Nach dem Reiben in einer Achatschale wurde eine Schlämmprobe gemacht, welche kleine graue und braune Körner hinterliess. Diese stellten sich als kleine Spaltungsindividuen mit spiegelnden Flächen dar, und ergaben bei der qualitativen Analyse: Kupfer, schwefel, Wismuth und geringe Mengen von Blei und Molybdän.

Der vorliegende Cerit war demnach mit einer geringen Menge eines Fahlerzes durchsetzt.

Die von jeder Partie Cerit genommene Durchschnittsprobe wurde fein gerieben und ein Theil (A) zur directen Wasser- und Kohlensäurebestimmung verwendet, der Rest hingegen geschlämmt, die jeweiligen Schlämmrückstände neuerdings gerieben und geschlämmt und dies Verfahren so lange fortgesetzt, bis die ganze Probe in ein zwischen den Zähnen unfühlbares Pulver verwandelt war. (B.)

Dieses Schlämmpulver (B) wurde so, wie es nach einem scharfen Trocknen erhalten wurde, zur qualitativen und quantitativen Analyse benützt.

Die Prüfung auf die Körper wurde sowohl durch Aufschliessen mit Na_2CO_3, K_2CO_3, sowie auch in derselben Art in

jener Flüssigkeit vorgenommen, welche sich durch Aufschliessen des Ceritpulvers mit $KHSO_4$. HF, KF (1:9) ergab.

Beide qualitativen Analysen lieferten dasselbe Resultat. Die Aufschliessungen gingen im Ganzen mässig gut von statten, indem zwar bei jener mit Na_2CO_3, K_2CO_3 der gebliebene Rückstand nach dem Filtriren und Waschen sammt dem eingeäscherten Filter neuerdings aufgeschlossen werden musste, und diese Reihenfolge von Operationen mit den nun gebliebenen Rückständen selbst ein drittes Mal nothwendig war, dann aber eine vollständige Lösung erzielt wurde, die Aufschliessung mit $KHSO_4$, KF, HF hingegen schon nach dem zweiten Male keinen Rückstand hinterliess.

In beiden Flüssigkeiten wurden Bi, Cu, Mo, Al, Fe, Co, Ce, La, Dy, Ca, Mg, S, SiO_2, CO_2, H_2O (Pb, Zn, Mn, Sr) nachgewiesen, wobei für die in der Klammer sich befindlichen Elemente bemerkt werden muss, dass sie in Spuren vorhanden waren. Im Pulver A wurde eine directe Wasser- und Kohlensäurebestimmung vorgenommen. Bei 110° ging kein Wasser weg, bei dunkler Rothgluth im Luftstrome wurde eine Wasserabgabe nachgewiesen und bestimmt, während bei noch höherer Temperatur durch Glühen der Substanz im Porzellanrohre vor dem Gebläse keine weitere erfolgte. Das zur quantitativen Analyse verwendete Pulver B wurde bei 110° C. getrocknet und analysirt. Es wurde zuerst mit Na_2CO_3, K_2CO_3 behandelt und die SiO_2 abgeschieden. Die übrigen Körper wurden in einer Lösung bestimmt, die durch Aufschliessen einer dritten Partie mit HF.KF, $KHSO_4$ (1:9) erhalten wurde. Bei der quantitativen Bestimmung der SiO_2 wurde nicht wie bei der qualitativen Analyse so lange behandelt, bis alles aufgeschlossen war, sondern die erste wässrige Lösung von dem unaufgeschlossenen Rückstand abfiltrirt und dieser Rückstand mit Flusssäure behandelt. Da keine Gewichtsabnahme stattgefunden hatte, so war durch die erste Aufschliessung die ganze SiO_2 in Lösung gegangen, doch daraus den Schluss zu ziehen, dass die erhaltene Menge SiO_2 die richtige sei, ist falsch, und werde ich auf diesen Punkt noch später zurückzukommen haben.

Das Ergebniss der Analysen stellt sich nun folgendermassen:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

1. Partie.

Verwendete Substanz in Grammen	erhalten in Grammen	Procent
1·4166 A.	0·0397 H_2O	2·40 H_2O
„	0·0276 CO_2	1·95 CO_2
0·6756 B.	0·0546 $BaSO_4$	1·11 S
0·961	0·2468 SiO_2	25·68 SiO_2
1·853	0·0039 Cu_2S	0·16 Cu
	0·0026 Bi	0·14 Bi
	0·0528 MoS_2	1·71 Mo
	1·1707 Oxyde	63·18 Oxyde
	1·0276 Ce_2O_3	(55·46 Ce_2O_3)
	Differenz	(7·72 La_2O_3 Di_2O_3)
	0·0397 Oxyde	2·14 Oxyde
	0·0231 Fe_2O_3	(1·24 Fe_2O_3)
	Differenz	(0·90 AlO_3)
„	0·0012 CoO	0·06 CoO
	0·0571 CaO	3·08 CaO
	0·1366 $Mg_2O_2O_7$	2·65 MgO
		104·26

2. Partie.

Verwendete Substanz in Grammen	erhalten in Grammen	Procent
1·6516 A_1	0·0365 H_2O	2·21 H_2O
	0·0279 CO_2	1·69 CO_2
0·7500 B_1	0·0589 $BaSO_4$	1·08 S
1·1974 „	0·2911 SiO_2	24·31 SiO_2
1·6252 „	0·0039 Cu_2S	0·19 Cu
„	0·002 Bi	0·12 Bi
	0·0506 MoS_2	1·86 Mo
„	1·0409 Oxyde	64·04 Oxyde
	0·9394 Ce_2O_3	(57·80 Ce_2O_3)
	Differenz	(6·24 La_2O_3 Dy_2O_3)
	0·032 Oxyde	1·96 Oxyde
	0·019 Fe_2O_3	(1·16 Fe_2O_3)
	Differenz	(0·80 Al_2O_3)
	0·0014 CoO	0·08 CoO
„	0·0467 CaO	2·87 CaO
	0·1299 $Mg_2P_2O_7$	2·88 MgO
		103·29

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Betrachtet man die zusammengestellten Resultate vorliegender Analysen, wobei ich noch bemerke, dass jede Bestimmung doppelt ausgeführt, aber wegen guter Übereinstimmung nur eine Reihe angeführt wurde, so kann man bei beiden wegen der zu hoch ausgefallenen Gesammtprocentsumme einen Zweifel an die Richtigkeit irgend einer Bestimmung kaum unterdrücken.

Am meisten differiren die Zahlen für die Kieselsäurebestimmungen I = 25·68 % II = 24·31 %, was bei dem Umstande, dass Kieselsäurebestimmungen auf 0·8—04 % genau ausgeführt werden können, mich zuerst hier den Fehler suchen liess.

Rechnet man nämlich in der Voraussetzung, dass Cerit kieselsaures Cer, Lanthan und Didym sei, jene Menge von Kieselsäure, welche den gefundenen Mengen dieser drei Metalle entspricht, so erhält man, das Durchschnittsatomgewicht 142·4 annehmend, = 19·31 % Kieselsäure.

Die Zahlen für die Kieselsäure sind zu hoch, und es war nun meine Aufgabe, an deren Stelle die richtigen zu setzen und den Grund aufzufinden, warum ich zu hohe Zahlen erhielt. Kierulf[1] welcher ebenfalls schwedischen Cerit analysirte, machte die Beobachtung, dass Cerit mittelst Salzsäure oder kohlensaurem Natron, dem kein Salpeter zugesetzt wird, aufgeschlossen immer einen zu hohen Percentsatz der Kieselsäure liefert. Dies wird, wie er auch nachweist, durch mitgegangene Ceritoxyde bedingt.

Da ich nun dieselbe Beobachtung gemacht, liess ich mir nicht die Gelegenheit entgehen auf analytischem Wege deren Richtigkeit zu beweisen.

Da die bei der Aufarbeitung des Cerits später zu beschreibende Methode so schöne Resultate ergab, versuchte ich nun eine Probe zur erneuerten Kieselsäurebestimmung ebenfalls nach dieser Methode mit Vitriolöl aufzuschliessen, um so neuerdings die Kieselsäure abzuscheiden.

Eine Partie des Minerals (Probe B) wurde in einer Platinschale mit Vitriolöl angerührt, der Überschuss des Vitriolöles abgeraucht, und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Nach dem Auslaugen wurde der Rückstand mit K_2CO_3, Na_2CO_3 auf-

[1] Ann. 87, p. 12 u. f.

geschlossen und wie gewöhnlich die Kieselsäure abgeschieden und gewogen.

Diese Methode ergab nach einmaliger Behandlung mit K_2CO_3, Na_2CO_3 eine vollständige Lösung und wie die mitgetheilten Zahlen beweisen, die richtige Menge Kieselsäure.

I. verwend. Grammen	in Grammen	Procent	II. verwend. Grammen	in Grammen	Procent
SiO_2 0·8053	0·1622	20·14	0·7635	0·1557	20·39

Zum Überflusse wurde noch nach der Bestimmung ein Theil der Kieselsäure mit Flusssäure behandelt, wobei kein Rückstand blieb, während die Kieselsäure nach der ersten Bestimmung mit Flusssäure behandelt, Rückstände hinterliess, welche cer-, lanthan- und didymhaltig waren und auch in der Menge mit den Zahlen übereinstimmt.

I. vorhandene Grammen	erhalten in Grammen	Procent	Nach Behandlung mit HF	Procent mitgeg. Ce Verbind.	Differenz reine SiO_2
SiO_2 0·502	0·1271	25·31	0·0239 Grm.	4·76	20·55
SiO_2 0·8335	0·2072	24·85	0·0386 Grm.	4·63	20·22

Man kann daher als Norm aufstellen, dass zur Bestimmung der Kieselsäure in einem Cerit, die Aufschliessung mit Vitriolöl jeder anderen Aufschliessungsmethode vorzuziehen sei, dass man in der so erhaltenen Lösung auch die Metalloxyde bestimmen, oder zur Trennung und Bestimmung letzterer auch mit HF. KF, $KHSO_4$ operiren kann.

Die Aufschliessung mit Na_2CO_3, K_2CO_3 liefert für Kieselsäure zu hohe Zahlen.

Stellt man nun aus diesen Analysen sich ein Bild zusammen, wie die einzelnen Körper mit einander verbunden sind, so berechnen sich die Sulfide wie folgt:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

I. 0·0039 Grm. Cu_2S entsprech. 0·0008 Grm. S u. 0·21% Cu_2S.
0·0026 Bi 0·0006 „ „ 0·17% Bi_2S_3.
0·0528 MoS_2 „ 0·0211 „ 2·85% MoS_2.
0·0225

Gibt auf 1·853 Grm. Substanz berechnet = 1·21% S.
gefunden = 1·11% S.

II. 0·0039 Grm. Cu_2S entsprech. 0·0008 Grm. S u. 0·24% Cu_2S.
0·0020 Bi 0·0005 „ „ 0·12% Bi_2S_3.
0·0506 MoS_2 „ 0·0203 „ „ 3·11% MoS_2.
0·0216

Gibt auf 1·6252 Grm. Substanz berechnet = 1·23% S.
gefunden = 1·08% S.

Die Carbonate wie folgt:

I. 0·0571 Grm. CaO entsprech. 0·0448 Grm. CO_2 u. 2·94% $CaCO_3$.
Gibt auf 1·853 Grm. Substanz berechnet = 2·41% CO_2.
gefunden = 1·95% CO_2.

II. 0·0467 Grm. CaO entsprech. 0·0367 Grm. CO_2 u. 5·12% $CaCO_3$.
Gibt auf 1·6252 Grm. Substanz berechnet = 2·25% CO_2.
gefunden = 1·69% CO_2

Berechnet man ferner die in der Kieselsäure enthaltene Menge Silicium, sowie die Metalle der Metalloxyde, den Wasserstoff und die Gesammtmenge Sauerstoff, und stellt eine Formel auf, so erhält man eine, welche von denen, die Kierulf[1] und Rammelsberg[2] angegeben, dadurch differirt, dass Eisenoxyd, Thonerde und Cobalt mit einbezogen werden können, und für Cer, Lanthan nebst Didym substituirend auftreten, sowie dass die Wassermenge eine andere ist als dort.

Nach Weltzien könnte man eine Pentasiliciumsäure als Grundlage dieser Formel ansehen.

---

[1] a. a. O.
[2] Pogg. Ann. 107. 631.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

			Verhältniss-zahlen		gefunden	berechnet
H_2O = 2·40%		H = 0·267%	=0·267	4	H = 0·29	0·29
SiO_2 = 20·14 „		Si = 9·399%	0·335	5	Si = 10·37	10.39
Ceritoxyde = 63·18 „	Ce, La, Dy = 54·007					
R_2O_3 = 2·14 „	Fe, Al = 1·498	Metall 57·142%	0·401	6	Ce = 63·28	63·09
MgO = 2·65 „	Mg = 1·590					
CoO = 0·06 „	Co = 0·047					
$CaCO_3$ = 5·94 „		O = 23·762 %	1·485	22	O = 26·06	26·23
Cu_2S = 0·21 „		90·57 %			100·00	100·00
Bi_2S_3 = 0·17						
MoS_2 = 2·85 „						
99·74%						

Diese Analyse würde der Formel $(Ce, La, Dy)_6Si_5O_{20}.2H_2O$ entsprechen, wobei Ce, La, Dy = 142·4 angenommen ist und die ich natürlich nur als vorläufigen Ausdruck der Resultate ansehe. Dieses Material wurde nun einer weiteren Aufarbeitung und Abscheidung der darin enthaltenen Cer-, Lanthan- und Didymverbindungen unterworfen, welcher Arbeiten im Folgenden gedacht werden möge.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Als bis jetzt in Verwendung gekommene Aufschliessung von Ceriten und Aufarbeitung des aufgeschlossenen Materials auf Ce, La, u. Dy sind die Methoden von Marignac (Ann. 68, p. 212), Bunsen (Ann. 105, p. 40), Holzmann (J. f. p. C. 79 p. 257), Stapf (J. f. p. C. 75, 321) und wieder Bunsen (P. Ann. 155, p. 230—366) zu nennen, welche sich mit mehr oder weniger beeinflussenden Änderungen des ursprünglich von Mosander angegebenen und von Marignac angewendeten Verfahrens bedienten. Es wird nämlich der Cerit fein gepulvert, mit concentrirter H_2SO_4 zu einem Brei angerührt, sodann erhitzt, bis die überschüssige Säure entweicht und der trockene Rückstand je nach der Art der Methode weiter verarbeitet. Doch ergab sich in Folge der schweren Aufschliessbarkeit des Materials blos ein mittelgutes Resultat oder war wegen Zeitaufwand die Aufschliessung überhaupt nur schwer auszuführen, was aber das Unangenehmste war, schwer zu überblicken und zu leiten. Indem man alle über die Aufschliessung angegebenen Daten durchliest, kann man sich nicht der Meinung entschlagen, dass die von Bunsen in seiner Arbeit „Über die Flammenspektra" (P. Ann. 155, p. 230—366) angegebenen Winke und Merkmale die bei der Aufschliessung des Cerites zu beobachten seien, um ein gutes Resultat zu erzielen, noch die am leichtesten zu erkennenden seien, obgleich es ohne Übung auch hier schwer ist, in einem grösseren hessischen Tiegel jene Temperatur einzuhalten, welche einerseits die überschüssige Säure zu vertreiben im Stande ist, anderseits die gebildeten Sulfate vor weiteren Umwandlungen in unlösliche basische Salze zu schützen.

Bei versuchsweiser Anwendung der wie es schien am leichtesten zu handhabenden Methoden ergaben sich namentlich bei nur feingestossenem Materiale vielfache Übelstände, welche in einem Springen der hessischen Tiegel, ungleicher Zersetzung, zu starkem Schwefelsäuregehalt oder endlich in einem steinharten Zusammenbacken der Reactionsproducte ihren Ausdruck fanden. Nach einigen Versuchen kam ich nun auf eine einfache Methode der Aufschliessung, welche alle jene Übelstände beseitigt.

Der Cerit wurde durch wiederholtes Stossen und Schlämmen zu einem zwischen den Zähnen kaum fühlbaren Pulver verkleinert

und das so erhaltene, vom Schlämmwasser gut getrocknete Materiale mit Vitriolöl aufgeschlossen.

Es können 500—1000 Grm. auf einmal verarbeitet werden. 500 Grm. des Cerites werden in einer Porzellanschale mit 200 bis 220 CC. Vitriolöl zu einem steifen Brei angerührt und durch fortwährendes Rühren mit einem Spatel noch 50 CC. Vitriolöl eingerührt.

Die Farbe dieses Breies ist dunkelbraun. Wenn Flüssigkeit und Mineral gut gemischt erscheinen, so rührt man gleichmässig weiter, wobei man allmälig ein Fester- und Steiferwerden des Breies, ein Treiben und Aufblähen und schliesslich ein Steigen der Temperatur beobachtet.

Der Brei wird immer fester, das Rühren geht nur mit grosser Kraftanwendung vor sich, die Temperatur steigt und unter Entweichen von grossen Massen dicker weisser Dämpfe, von verdampfendem überschüssigem Vitriolöl herrührend, geht die Aufschliessung vor sich. In diesem Momente unterbricht man das Rühren, die Masse, welche anfangs dunkelbraun gefärbt war, färbt sich licht und wird trocken, so dass sie bei weiterer Behandlung mit dem Spatel zu stauben beginnt. Sie ist noch heiss, raucht aber nicht mehr und besteht aus einem Gemisch von schwefelsauren Salzen wohl aller Metalle, welche in dem Cerite enthalten sind, aus unaufgeschlossenem Cerit, sowie freier Kieselsäure. Nachdem der Inhalt der Schale erkaltet ist, trägt man die Masse, welche sich dann ohne Mühe mit dem Spatel in derselben Schale zu einem Pulver verwandeln lässt, direct in ein mit 6—8 Liter Brunnenwasser gefülltes Gefäss. Dieses Wasser erhält man durch eingetragenes Eis auf einer Temperatur von 0—2° C. und trachtet so langsam dabei vorzugehen, dass keine Erhöhung der Temperatur platzgreifen kann, unter fortwährendem Umrühren geht die Lösung der schwefelsauren Salze vor sich, während der unaufgeschlossene Cerit, sowie die Kieselsäure sich zu Boden setzen.

Man lässt gut absitzen und hebt die Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, wobei ein continuirlicher Filterzufluss sehr erleichternd wirkt. Durch erneuerten Aufguss von 6—8 Liter Wasser wäscht man aus, lässt nochmals absitzen, hebert ab und verwendet dieses Waschwasser zu ferneren Lösungen. Ein drittes

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Waschen und Dekantiren ergab so geringe Mengen von in Lösung gegangenen Salzen, dass man dies, ohne um Verluste besorgt zu sein, unterlassen kann.

Nach der zweiten Dekantation wird das unaufgeschlossene Material auf einem Filter gesammelt und durch continuirlichen Wasserzufluss aus der Wasserleitung so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, sodann im Filter getrocknet und nach Ablösung von demselben als eben so feines Pulver wiedergewonnen, welches man sofort einer zweiten und dritten Operation des Aufschliessens unterwerfen kann. Die so erhaltenen Lösungen der Sulfate werden nun nach Bunsen weiter verarbeitet, indem man zuerst durch Einleiten von H_2S alle Metalle der zwei ersten Gruppen entfernt.

Nach Filtration der Sulfide wird die Flüssigkeit mit Cl oxydirt und mit Oxalsäure, Cer, Lanthan und Didym als Oxalate gefällt. Sie wurden in Form eines schwach rosenrothen Niederschlages erhalten.

Diese Art der Aufschliessung und Verarbeitung gestattet gegenüber der oben citirten eine grosse Sicherheit und Reinlichkeit des Verfahrens, sowie auch eine genaue Erkennung der Beendigung der jeweiligen Reactionen und geringeren Aufwand an Zeit und Mühe. Die Verluste berechnen sich bei der ersten Partie (1557 Grm.) auf 59 Grm. Rückstand $= 3 \cdot 9\,\%$, 144 Grm. Verlust durch Schlämmen $= 9 \cdot 2\,\%$. Bei der zweiten Partie (1539 Grm.) auf 55 Grm. Rückstand $= 3 \cdot 5\,\%$, 158 Grm. Verlust durch Schlämmen $= 10 \cdot 3\,\%$ der in Verwendung gezogenen Ceritmenge.

Nachfolgende Tabelle zeigt die Daten, welche bei der Aufarbeitung von 2680 Grm. geschlämmtem Cerit (entsprechend den ursprünglich vorhandenen 3096 Grm.) gewonnen wurden.

Rechnet man nun auf die ursprüngliche Menge von 3096 Grm. Cerit die unaufgeschlossenen 862 Grm. Rückstand und die 3856 Grm. Oxalate percentual, so erhält man:

862 Grm. unaufgeschlossener Rückstand $= 27 \cdot 9\,\%$
3856 „ Oxalate $= 124 \cdot 6\,\%$.

Um nun die Menge der in den Oxalaten enthaltenen Oxyde zu bestimmen, wurden 0.735 Grm. bei 110° C. scharf getrocknet und bis zum constanten Gewichte geglüht.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle über die Aufschliessung.

	Geschlämmter Cerit	Lieferten an Oxalaten	Unaufgeschl. blieben	Lieferten an Oxalaten	Unaufgeschl. blieben	Lieferten an Oxalaten	Rückstand	Summe der Oxalate
	in Grammen							
I	890	666	554	481	357	190	309	1337
II	890	635	585	427	394	143	257	1205
III	900	689	630	508	379	117	296	1314
	2680	1990	1769	1416	1130	450	862	3856

0·735 Grm. Oxalate gaben 0·3618 Grm. Oxyde, folglich
3856 „ 1898 „ „ und
1898 Oxyde 61·3% der ursprünglichen Ceritmenge.

Fasst man nun alle diese Zahlen zusammen, so erhält man ein sehr übersichtliches Bild für eventuelle Aufarbeitung von Ceriten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Oxyde	...61·3%
Der unaufgeschlossene Rest	...27·9
Verlust beim Schlämmen	9·7
Unabgeschlämmtes (Fahlerz)	.. 3·8
	102·7

Die gewonnenen Oxalate wurden durch Glühen in die Oxyde umgewandelt, welche durch schwaches Erhitzen derselben auf dem gewöhnlichen Brenner als ein zimmtbraunes Pulver erhalten wurden.

Das Glühen nimmt man vortheilhaft in einem grösseren Porzellantiegel vor mit je 20—30 Grm. auf einmal, da einerseits grössere Mengen der Oxyde, in hessischen Tiegeln geglüht, zu festen Klumpen zusammenbacken und durch die rauhen Wände der Tiegel Verluste bedingt werden, und anderseits ein Glühen von grösseren Mengen Oxalaten in Platingefässen, selbe ein brüchiges Gefüge erhalten, der Boden des Tiegels aufgebläht wird und schliesslich in grossen Rissen auseinanderklafft.

Die so dargestellten Oxyde sind stets eisen- und calciumhaltig und mussten, bevor an eine Trennung der Ceritoxyde geschritten werden konnte, von diesen beiden Metallen befreit werden.

Über die bei diesen Trennungsversuchen angestellten Beobachtungen, sowie über die Versuche, eine einfache Trennungsmethode der Ceritmetalle selbst zu eruiren, werde ich mir in einer der nächsten Abhandlung zu berichten erlauben.